

532,036  
10/532036

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/037741 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C04B 26/04**,  
C09K 3/10

[DE/DE]; Dr.-Wolfgang-Gruber-Str. 11, 84489  
Burghausen (DE). **TRIFELLNER, Gabriele** [DE/DE];  
Innwerksiedlung 3a, 84524 Neuötting (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011489

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

(74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** usw.; Wacker-Chemie  
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737  
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 49 636.6 24. Oktober 2002 (24.10.2002) DE

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO.**  
**KG** [DE/DE]; Johannes-Hess-Str. 24, 84489 Burghausen  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRÄWE, René**



**WO 2004/037741 A2**

(54) Title: USE OF POLYMER POWDERS THAT ARE REDISPERSIBLE IN WATER AS A BINDING AGENT FOR JOINTING  
SAND

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON IN WASSER REDISPERGIERBAREN POLYMERPULVERN ALS BINDEMittel  
FÜR FUGENSAND

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymer powders that are redispersible in water, said powders being based on  
polymers of ethylenically unsaturated monomers, stabilised by a protective colloid.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von in wasser redispergierbaren Polymerpulvern auf Basis von mit Schutzkolloid stabilisier-  
ten Polymerisaten ethylenisch ungesättigten Monomeren.

## Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern als Bindemittel für Fugensand

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern, auf Basis von mit Schutzkolloid stabilisierten Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomere, als Bindemittel für Fugensand.
- 10 Die Verlegung von Kopfsteinpflaster erfolgt in der Regel auf einem Sandbett, wobei zur Befüllung der Fugen zwischen den Pflastersteinen üblicherweise loser Sand oder eine Sandaufschlammung eingekehrt wird. Nachteilig ist dabei, dass im Laufe der Zeit, beispielsweise bei häufigen Niederschlägen, der Sand
- 15 aus der Fuge entfernt wird.

Aus der EP-A 401674 sind säurehärtende Aminoharze als Bindemittel für Fugenfüllmassen bekannt. Aus der DE-A 3726293 sind Fugenvergussmassen aus einem emulgierbaren Epoxidharz und Quarzsand bekannt. Die DE-A 4421970 beschreibt ein Fugenmaterial aus Quarzsand, Quarzmehl und einem Polymerbindemittel, wobei flüssige Polybutadienbindemittel verwendet werden. Die EP-A 968977 betrifft Fugenmassen aus einer pastösen Komponente aus Kunstharzdispersion und mineralischen Füllstoffen sowie einer Trockenkomponente aus Zement und Quarzsand. Aus der JP-A 05-085792 ist bekannt, als Fugenfüllmasse ein Gemisch aus Sand und Redispersionspulver auf Basis von Polyvinylester, konkret Vinylacetat-VeoVa-Copolymeren, einzusetzen. Nachteilig ist bei den reaktionsvernetzenden Systemen deren hoher Preis und deren aufwändige Verarbeitung. Fugenfüllmassen mit flüssigen Bindemitteln haben ebenfalls Nachteile bei der Verarbeitung, da diese nicht durch einfaches Einkehren in die Fuge eingebracht werden können. Sandmischungen mit redispergierbaren Polyvinylestern lassen sich zwar leicht verarbeiten, bringen aber nur unzureichende Verfestigung der Fugenfüllmasse.

20

25

30

35

Es bestand daher die Aufgabe, eine Fugenfüllmasse aus Sand und Bindemittel zur Verfügung zu stellen, welche einen pulverförmigen Binder enthält, welcher zur dauerhaften Verfestigung der Fugenfüllmasse führt.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern als Bindemittel für Fugensand, dadurch gekennzeichnet, dass funktionalisierte, redispersierbare Polymerpulver aus der Gruppe umfassend

a) mit Polyvinylalkohol stabilisierte Copolymerisate von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, welche 0.1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, ein oder mehrere nachvernetzende Comonomere aus der Gruppe umfassend Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamat, Alkyl-ether und Ester des N-Methylolacrylamids sowie des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats, sowie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, enthalten, und

b) mit Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, mit einem Säuregehalt von 50 bis 100 Mol-%, stabilisierte Polymerisate von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide, im Gemisch mit Sand verwendet werden.

- Geeignete Vinylester sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9<sup>R</sup> oder VeoVa10<sup>R</sup> (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.
- 10 Geeignete Monomeren aus der Gruppe Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.
- 20 Als Vinylaromaten bevorzugt sind Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol. Bevorzugtes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid. Die bevorzugten Olefine sind Ethylen, Propylen und die bevorzugten Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.
- 25 Besonders bevorzugt werden Polymerisate, welche ein oder mehrere Monomer-Einheiten aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, Vinylchlorid, Ethylen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol enthalten. Am meisten bevorzugt werden Polymerisate von Vinylacetat mit Ethylen; von Vinylacetat, Ethylen und einem Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen; von n-Butylacrylat mit 2-Ethylhexylacrylat und/oder Methylmethacrylat; von Styrol mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; von Vinylacetat mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylac-
- 30
- 35

rylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; wobei im Falle der Polymerpulver a) noch die entsprechende Menge an nachvernetzenden Comonomeren enthalten ist.

5

Bevorzugte nachvernetzende Comonomere sind N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA) sowie deren Isobutoxyether, sowie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldi-  
10 alkoxyasilane, wobei als Alkoxygruppen Methoxy-, Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sind. Besonders bevorzugt sind N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), Acryloxypropyltriethoxy- und Methacryloxypropyltriethoxy-Silan, Vinyltriethoxysilan und Vinylmethyldiethoxysilan. Am  
15 meisten bevorzugt sind N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Vorzugsweise sind die nachvernetzenden Comonomere in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers, enthalten.

20 Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $+120^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0^\circ\text{C}$  bis  $+50^\circ\text{C}$  resultiert. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die  $T_g$  kann auch mit-  
25 tels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:

$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , wobei  $x_n$  für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und  $T_{gn}$  die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n  
30 ist.  $T_g$ -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

35 Geeignete Polyvinylalkohol-Schutzkolloide für die redispergierbaren Polymerpulver a) sind teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole. Bevorzugt sind teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer

Höplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Bevorzugt sind auch teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höppler-  
5 viskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas. Beispiele hierfür sind teilverseifte Copolymerisate von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen,  
10 Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinylbutylether, Olefine wie Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylalkohols.  
15 Es können auch Gemische der genannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

Weitere bevorzugte Polyvinylalkohole sind teilverseifte, hydrophobierte Polyvinylalkohole, die durch polymeranaloge Umsetzung, beispielsweise Acetalisierung der Vinylalkoholeinheiten mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aldehyden wie Butyraldehyd erhalten werden. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylacetats. Der Hydrolysegrad beträgt von 80 bis 95 Mol-%,  
25 vorzugsweise 85 bis 94 Mol-%, die Höplerviskosität (DIN 53015, Methode nach Höppler, 4 %-ige wässrige Lösung) von 1 bis 30 mPas, vorzugsweise 2 bis 25 mPas.

Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Die genannten Polyvinylalkohole sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich oder im Handel erhältlich. Die Polyvinylalkohole sind im allgemeinen in einer  
35 Menge von insgesamt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basispolymerisats, in dem Redispersionspulver a) enthalten.

Geeignete Schutzkolloide auf Basis von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, für die re-dispergierbaren Polymerpulver b), sind Homo- und Copolymerisate von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, sowie Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt sind Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure. Bevorzugt sind auch Copolymere mit Acrylsäure-, Methacrylsäure- und Maleinsäure(anhydrid)-Einheiten und Einheiten damit copolymerisierbarer Monomere, wobei der Säureanteil dabei 80 bis 99 Mol-% beträgt. Beispiele für copolymerisierbare Monomere sind Alkene wie Ethylen und Propylen, Vinylaromaten wie Styrol, Acrylsäureester wie Butylacrylat, Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat, Alkylvinylether wie Methylvinylether, Methacrylamid und Acrylamid. Beispiele für bevorzugte Copolymere sind Maleinsäure-Methylvinylether-, Methacrylsäure-Methylmethacrylat-, Methacrylsäure-Acrylamid-Copolymere.

Die Molekulargewichte der genannten Schutzkolloide für die re-dispergierbaren Polymerpulver b) betragen  $\leq 250000$  g/mol, vorzugsweise  $\leq 150000$  g/mol, besonders bevorzugt 5000 bis 50000 g/mol, jeweils bestimmt als Gewichtsmittel  $M_w$ , beispielsweise mit Gelpermeationschromatographie. Die carboxylfunktionellen Schutzkolloide sind im allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basispolymerisats, in dem Redispersionspulver b) enthalten. Die genannten carboxylfunktionellen Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich oder im Handel erhältlich.

Die Herstellung der Basispolymerisate für die in Wasser re-dispergierbaren Polymerpulver a) und b) erfolgt mittels der gebräuchlichen Polymerisationsverfahren wie Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation bei 40°C bis 100°C, nach Initiierung der Polymerisation mit den gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren. Bei den genannten Verfahren der Suspensions- und Emulsionspolymerisation wird in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen wie Schutzkolloiden

und/oder Emulgatoren polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, oder flüchtige Restmonomere mittels Destillation, und/oder Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden. Zur Herstellung der Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Der Schutzkolloid-Anteil kann dabei vor, während oder nach der Polymerisation zugegeben werden.

Das funktionalisierte, in Wasser redispergierbare Polymerpulver wird im allgemeinen in einer Menge von 0.5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf den Sandanteil, eingesetzt. Gegebenenfalls können noch Zusatzstoffe in das Gemisch aus Sand und Redispersionspulver eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind Vernetzer wie bifunktionelle, maskierte Aldehyde mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, aus denen im sauren Medium Aldehydgruppen freigesetzt werden, welche mit den OH-Gruppen des Polyvinylalkohol-Schutzkolloid des Redispersionspulvers a) kovalente Bindungen eingehen können. Beispiele hierfür sind die Alkalihydrogensulfit-Addukte von Glutaraldehyd und Succinaldehyd, vorzugsweise Glutaraldehydbis(natriumhydrogensulfit) und Succinaldehydbis(natriumhydrogensulfit). Im allgemeinen werden diese Vernetzer in einer Menge von 0.001 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das redispergierbare Polymerpulver, eingesetzt.

Geeignete Zusatzstoffe sind auch Mittel zur Einstellung des pH-Wertes der Redispersion der Polymerpulver. Bei den vernetzbaren Polymerpulvern a) werden vorzugsweise pulverförmige, saure Zusätze wie Alkalihydrogensulfate, insbesondere Natriumhydrogensulfat, zugegeben. Die Zusatzmenge beträgt vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymerpulver, was im allgemeinen zu einem pH-Wert der Redispersion von  $\text{pH} \leq 2$  führt. Bei den Polymerpulvern b) werden vorzugsweise pulverförmige, basische Zu-



sätze wie Calciumcarbonat zugegeben. Die Zusatzmenge beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Polymerpulver, was im allgemeinen zu einem pH-Wert der Redisperison von  $\text{pH} \geq 8$  führt.

5

Das Gemisch aus Fugensand, Polymerpulver und gegebenenfalls weiteren Zusätzen wird im trockenen oder feuchten Zustand durch Einfegen in die Fugen zwischen den Pflastersteinen eingebracht.

- 10 Mit den genannten sauren Zusätzen wird in der Feuchte die Vernetzung des Polymerpulvers a) gefördert. Mit den genannten basischen Zusätzen wird in der Feuchte die Auflösung des carboxylfunktionellen Schutzkolloids des Polymerpulvers b) gefördert. In beiden Fällen wird damit, gerade bei kritischen  
15 Wetterbedingungen wie Regen, die Bindekraft des Pulvers verstärkt, und die Auswaschung des Sands aus der Fuge verhindert.

Beispiele:

20 Beispiel 1:

Es wurde eine Mischung aus 95 Gew.-Teilen Normsand T4, 5 Gew.-Teilen eines Polymerpulvers aus einem Vinylacetat-Ethylen-Copolymer ( $T_g = 9^\circ\text{C}$ ) und einer Polyacrylsäure ( $M_w$  ca. 20000, 20 Gew.-% bezogen auf Copolymer), sowie 1.1 Gew.-Teile Calciumcarbonat hergestellt.  
25

Diese Mischung wurde in einer Form zu einem quaderförmigen Probekörper mit den Abmessungen 1 cm x 4 cm x 16 cm geformt, und unter Druck zu einer Dichte von  $1.56 \text{ g/cm}^3$  verfestigt.

30 Beispiel 2:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass als Polymerpulver ein Vinylacetat-Ethylen-N-Methylolacrylamid-Copolymer (4 Gew.-% NMA-Anteil,  $T_g = 21.5^\circ\text{C}$ ), welches mit einem teilverseiften Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88 Mol-%, Höppler-Viskosität 4 mPas, 15 Gew.-% bezogen auf Copolymer) stabilisiert war, eingesetzt wurde, und 0.25 Gew.-Teile Kaliumhydrogensulfat (anstelle Calciumcarbonat) eingesetzt wurden.  
35

### Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass als Polymerpulver ein Vinylacetat-Ethylen-Copolymer ( $T_g = 10^\circ\text{C}$ ), welches mit einem teilverseiften Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad 88 Mol-%, Höppler-Viskosität 4 mPas, 15 Gew.-% bezogen auf Copolymer) stabilisiert war, eingesetzt wurde, und kein saurer oder basischer Zusatz eingesetzt wurde.

- 10 Zur Prüfung der Wasserfestigkeit der Fugenmasse wurde ein Proberohr mit dem Formkörper unten verschlossen, und der Probekörper mit 57 ml Wasser überschichtet. Es wurde der Wasserdurchfluss pro Zeiteinheit und Fläche bestimmt. Die Formkörper wurden unmittelbar nach deren Herstellung und nach 24 Stunden Lagerzeit bei Raumtemperatur getestet.

15 Je geringer die Durchflussrate ist, umso stabiler der Probekörper und umso fester die Bindung des Formsands.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

20

#### Beispiel 1:

Die Wasserdurchlässigkeit des Formkörpers betrug unmittelbar nach dessen Herstellung  $21.3 \text{ l/m}^2/\text{min}$  und verbesserte sich nach 24 h auf  $3.1 \text{ l/m}^2/\text{min}$ .

25

#### Beispiel 2:

Die Wasserdurchlässigkeit des Formkörpers betrug unmittelbar nach dessen Herstellung  $3.4 \text{ l/m}^2/\text{min}$  und verbesserte sich nach 24 h auf  $1.1 \text{ l/m}^2/\text{min}$ .

30

### Vergleichsbeispiel 3:

Mit einem herkömmlichen Redispersionspulver konnte keine Bindung des Formkörpers erreicht werden. Die Wasserdurchlässigkeit konnte daher nicht bestimmt werden.

**Patentansprüche:**

1. Verwendung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern  
als Bindemittel für Fugensand, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass funktionalisierte, redispergierbare Polymerpulver aus  
der Gruppe umfassend  
a) mit Polyvinylalkohol stabilisierte Copolymerisate von  
einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinyles-  
ter von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren  
10 mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäu-  
reester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder  
Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaroma-  
ten und Vinylhalogenide, welche 0.1 bis 20 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht des Copolymers, ein oder mehrere  
15 nachvernetzende Comonomere aus der Gruppe umfassend Acryl-  
amidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethy-  
lester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmeth-  
acrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether und  
Ester des N-Methylolacrylamids sowie des N-Methylolmeth-  
20 acrylamids und des N-Methylolallylcarbamats, sowie Acryl-  
oxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-  
Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane  
enthalten, und  
b) mit Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Mono-  
25 oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, mit einem Säure-  
gehalt von 50 bis 99 Mol-%, stabilisierte Polymerisate von  
einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinyles-  
ter von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren  
mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäu-  
30 reester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder  
Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaroma-  
ten und Vinylhalogenide,  
im Gemisch mit Sand verwendet werden.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymerisate a) welche ein oder mehrere Monomer-Einheiten aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, Vinylchlorid, Ethylen, Methyacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol enthalten, sowie 1 bis 10 Gew.-% ein oder mehrere Monomer-Einheiten aus der Gruppe N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Acryloxypropyltriethoxy- und Methacryloxypropyltriethoxy-Silan, Vinyltriethoxysilan und Vinylmethyldiethoxysilan enthalten, verwendet werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Copolymerisate a) Polymerisate von Vinylacetat mit Ethylen, von Vinylacetat mit Ethylen und einem Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, von n-Butylacrylat mit 2-Ethylhexylacrylat und/oder Methylmethacrylat, von Styrol mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methyacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; von Vinylacetat mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methyacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; mit 1 bis 10 Gew.-% N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid, verwendet werden.
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyvinylalkohol teilverseifte Polyvinylalkohole oder teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung, von 1 bis 30 mPas enthalten sind.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymerisate b) welche ein oder mehrere Monomer-Einheiten aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, Vinylchlorid,

Ethylen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol enthalten sind, welche mit 1 bis 40 Gew.-% eines Schutzkolloides aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, sowie Maleinsäureanhydrid stabilisiert sind, verwendet werden.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloide Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure enthalten sind.
7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloide Copolymere mit Acrylsäure-, Methacrylsäure- und Maleinsäure(anhydrid)-Einheiten und Einheiten damit copolymerisierbarer Monomere, wobei der Säureanteil dabei 80 bis 99 Mol-% beträgt, enthalten sind.
8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulver auf Basis der Copolymerisate a) noch bifunktionelle, maskierte Aldehyde mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, aus denen im sauren Medium Aldehydgruppen freigesetzt werden, als Vernetzer enthalten.
9. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulver auf Basis der Copolymerisate a) noch pulverförmige, saure Zusätze enthalten.
10. Verwendung nach Anspruch 1 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulver auf Basis der Copolymerisate b) noch pulverförmige, basische Zusätze enthalten.